

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年5月23日 (23.05.2002)

PCT

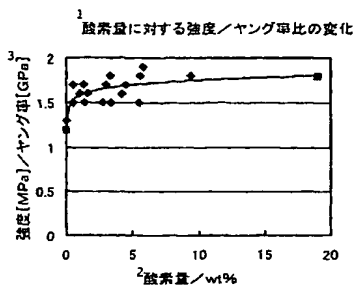
(10) 国際公開番号
WO 02/40423 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 38/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09856
- (22) 国際出願日: 2001年11月12日 (12.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-350846
2000年11月17日 (17.11.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富田 崇弘
- (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE BASED POROUS ARTICLE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 炭化珪素質多孔体及びその製造方法



1...AMOUNT OF OXYGEN VS RATIO OF STRENGTH/YOUNG'S MODULUS
2...AMOUNT OF OXYGEN/wt%
3...STRENGTH[MPa]/YOUNG'S MODULUS[GPa]

(57) Abstract: A silicon carbide based porous article, characterized in that it is a porous material comprising silicon carbide particles as an aggregate and metallic silicon and having a phase containing oxygen on the surface of or around said silicon carbide particles and/or said metallic silicon. The silicon carbide based porous article can be produced at a low cost at a relatively low firing temperature although it contains refractory particles such as silicon carbide particles, exhibits a high thermal conductivity, and is excellent in the resistance to oxidation, to the reaction of particulates and to thermal shock.

(57) 要約:

骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、該炭化珪素粒子及び/又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有する多孔質である炭化珪素質多孔体である。この炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子のごとき耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造でき、熱伝導率が高く、耐酸化性、耐酸性、耐パティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性に優れている。

WO 02/40423 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

炭化珪素質多孔体及びその製造方法

技術分野

本発明は、自動車排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等に使用される炭化珪素質多孔体及びその製造方法に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルター、あるいは排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、多孔質のハニカム構造体が広く使用されている。また、このようなハニカム構造体の構成材料として、炭化珪素（SiC）粒子のような耐火性粒子を使用することが知られている。

具体的な関連技術として、例えば特開平6-182228号公報には、所定の比表面積と不純物含有量を有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている。

一方、特開昭61-26550号公報には、易酸化性素材、又は易酸化性素材を含有する耐火組成物にガラス化素材を添加し、結合材とともに混合、混練及び成形し、成形した成形体を非酸化雰囲気の炉内で裸焼成することを特徴とするガラス化素材含有耐火物の製造方法が、特開平8-165171号公報には、炭化珪素粉末に、有機バインダーと、粘土鉱物系、ガラス系、珪酸リチウム系の無機バインダーを添加して成形する炭化珪素成形体が、それぞれ開示されている。

また、前記特開平6-182228号公報には、従来の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法として、骨材となる炭化珪素粒子にガラス質フラックス、あるいは粘土質などの結合材を加え成形した後、その成形体を前記結合材が溶融する温度で焼き固めて製造する方法も紹介されている。

さらに、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報に

は、珪砂、陶磁器粉碎物、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物、炭化珪素、窒化物、硼化物あるいはその他の耐火性材料等よりなる所定粒度に整粒された耐火性粒子が、水ガラス、フリット、釉薬等の耐火性結合材で多孔質の有底筒状体に形成された高温用セラミックスフィルターについて、その好適な耐火性粒子平均径、耐火性粒子粒度分布、筒状体気孔率、筒状体平均細孔径、筒状体細孔容積、筒状体隔壁肉厚等が開示されている。

前記特開平6-182228号公報に示される、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られるが、炭化珪素を蒸発させるには、非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留が低下するという問題があった。

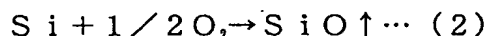
また、特開2000-218165号公報においては、多孔質炭化珪素焼結体の孔部内面に強度増加用のシリカ膜が形成されてなるハニカムフィルター、及びその製造方法が開示されている。しかしながら、当該ハニカムフィルターに関しては、十分な機械的強度を有しているが、製造コストや熱伝導率等において未だ解消されない問題点を有しており、これらの解決方法の提示が要望されている。

一方、特開昭61-26550号公報や特開平6-182228号公報に示される、原料炭化珪素粉末をガラス質で結合させる手法は、焼成温度としては1000～1400℃と低くて済むが、例えばこの手法で作製された焼結体をディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるパティキュレート除去するためのディーゼルパティキュレートフィルター（DPF）の材料として用いる場合には、フィルター再生のため、フィルターに捕集され堆積したパティキュレートを燃焼させようとする、熱伝導率が小さいために局所的な発熱が生じ破壊に至るという問題点があった。

さらに、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報に示されるフィルターは、多孔質ではあるものの、隔壁が5～20mmと厚い有底筒状体であり、自動車排気ガス浄化用フィルターのような高SV（空間速度）条件下には適用できなかった。

上記問題点を解消すべく、本願発明者らは特願2000-113513明細書において、骨材である耐火性粒子、特に炭化珪素と金属珪素を含む多孔質ハニカム構造体、及びその製造方法を提示している。当該出願においては、比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が高く、十分に多孔質かつ高比表面積であるハニカム構造体が提示されている。

ただし、特殊な使用環境や処理方法によっては、問題を生ずる場合も想定される。例えば、炭化珪素は低酸素分圧下で加熱すると、下記式(1)にしたがって酸化分解が進み、強度や耐酸化性が低下することが知られている。同様に、金属珪素も低酸素雰囲気下で加熱するとSiが揮発したり、下記式(2)のようにSiOが揮発することが知られている。またこれら気体状態のSiやSiOが酸化反応や炭化反応を起こすときには激しい発熱を伴うことも知られている。



また、フィルター再生時において、パティキュレート燃焼の際に酸素が消費されるために、当該フィルターは還元雰囲気下に晒されることになる。したがって、金属珪素で結合された構造を有する炭化珪素質のハニカムフィルターをDPFとして使用した後に再生した場合において、上記式(1)、及び(2)に示すような低酸素分圧下での酸化反応が起こる可能性があり、特に金属珪素の酸化による急激な温度上昇に伴ってフィルターの破壊等の不具合が発生する恐れがあった。

さらに、金属珪素は表面に酸化皮膜がない場合には酸に溶解し易いといった傾向にある。したがって、金属珪素を構成要素として含有する焼結体をDPFとして用いた場合、当該焼結体は燃料中に含有する硫黄分等の燃焼により発生した酸性ガス雰囲気下に晒されるために、金属珪素の溶解に起因して破壊等の不具合が発生する恐れがあった。

本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、炭化珪素粒子のごとき耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が高く、耐酸化性、耐酸性、耐パティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性の向上がなされた炭化珪素質多孔体、及び目封じ等の処理により自動車

排気ガス浄化用のフィルターとして、あるいは触媒担体等として高S V条件下でも好適に使用できるハニカム構造体、並びに前記ハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

すなわち、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有する多孔質であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

本発明においては、含有する酸素量が0.03～15重量%であることが好ましく、酸素を含む相が、非晶質及び／又は結晶質の SiO_2 もしくは SiO であることが好ましく、また、強度をA(MPa)、ヤング率をB(GPa)としたときに、 $A/B \geq 1.3$ の関係を満足することが好ましい。

また、本発明によれば、上記いずれかの炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体が提供される。

一方、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を酸素含有雰囲気で仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成を行い、次いで、酸素含有雰囲気で熱処理することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

前記本発明においては、熱処理を500～1400℃の温度範囲で実施することが好ましい。

さらに、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを

添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成を行い、次いで、珪素と酸素を含む溶液を用いて、該炭化珪素粒子及び該金属珪素の表面をコートした後、熱処理することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。前記本発明においては、熱処理を、 $50 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で実施することが好ましい。

なお、上述してきた本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、本焼成を $1410 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で実施することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、ハニカム構造体に含まれる酸素量(重量%)に対する強度(MPa)／ヤング率(GPa)比をプロットしたグラフである。

図2は、ハニカム構造体に含まれる酸素量(重量%)に対する熱伝導率($\text{W} \cdot (\text{mK})^{-1}$)をプロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の見識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明の炭化珪素質多孔体は、骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含んでいるので、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストを抑えるとともに歩留を向上させることができる。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用したことにより、耐火性粒子の結合にガラス質を利用した従来の構造体に比して高い熱伝導率を有するので、例えばDPFに使用した場合において、フィルター再生のために堆積したパティキュレートに燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な温度上昇が生じない。

また、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を

有するために、DPFとして使用されるような低酸素雰囲気下で高温に晒された場合においても、炭化珪素や金属珪素の酸化分解が抑制される。すなわち、本発明の炭化珪素質多孔体においては耐酸化性が向上しているために、フィルター再生時の炭化珪素や金属珪素の酸化反応などによる発熱でフィルターが損傷されるようなことはない。また、酸素を含む相は炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面に存在するだけでなく、表面の周辺に存在することによっても上記の効果を示す。

さらに、本発明の炭化珪素質多孔体に含まれる酸素量は0.03～15重量%であることが好ましく、0.5～10重量%であることがさらに好ましく、1.0～8.0重量%であることが特に好ましい。酸素量が0.03重量%未満である場合、酸化皮膜がほとんどない状態になるため、炭化珪素あるいは金属珪素自身の酸化反応が起こり易くなるとともに、酸性ガス等による金属珪素の溶解に起因したフィルターの損壊等が発生する場合もあるために好ましくない。逆に酸素量が15重量%を超える場合は、金属珪素が酸化して炭化珪素粒子の結合部が SiO_2 となり、それに起因して熱伝導率が低下するために好ましくない。なお、本発明のハニカム構造体をDPFとして使用する場合、フィルター再生時の局所的な温度上昇を回避する観点から、その熱伝導率は概ね10W/mK以上であればよい。

また、本発明の炭化珪素質多孔体においては、酸素を含む相が非晶質及び／又は結晶質の SiO_2 もしくは SiO であることが好ましい。これらの組成からなる相を炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面もしくは周辺に有することにより、耐酸化性、耐酸性、耐パティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性の向上が効果的になされる。

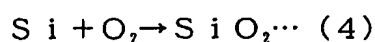
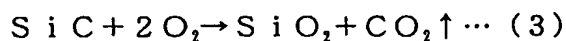
なお、本発明の炭化珪素質多孔体は、その強度をA(MPa)、ヤング率をB(GPa)としたときに、 $A/B \geq 1.3$ の関係を満足することが好ましく、 $A/B \geq 1.4$ の関係を満足することがさらに好ましく、 $A/B \geq 1.45$ の関係を満足することが特に好ましい。 A/B が1.3未満である場合には、耐熱衝撃性に劣るために好ましくない。すなわち、当該数値範囲に規定した本発明の炭化珪素質多孔体は、耐熱衝撃性に優れている。

一方、本発明に係るハニカム構造体は、上述してきた本発明の炭化珪素質多孔体から構成されていることを特徴としている。当該ハニカム構造体は、その構成材料である炭化珪素質多孔体の特性を反映し、優れた耐酸化性、耐酸性、耐パーティキュレート反応性、耐熱衝撃性を有している。さらに、本発明のハニカム構造体は、特公昭61-13845号公報や特公昭61-13846号公報に示されるような厚壁の有底筒状体ではなく、多孔質のハニカム構造体であるので、ディーゼルエンジンから排出されるパーティキュレートを捕集除去するためのDPFや、触媒担体等として高SV条件下で使用できる。

次に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法について説明する。本発明の炭化珪素質多孔体を製造するにあたっては、まず、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合して調合粉を得る。あるいは、形状をハニカム構造体とする場合には、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合及び混練し、成形用の坏土を得る。なお、炭化珪素粒子や金属珪素に用いる原料には、Fe、Al、Caなどの微量の不純物を含有するケースがあるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄などの化学的な処理を施して精製したものを用いてもよい。また、ハニカム構造体をフィルターとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坏土の調合時に造孔剤を添加してもよい。

前記調合粉あるいは坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を酸素含有雰囲気中で仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行うことにより、酸素を含む相が炭化珪素粒子及び金属珪素の表面もしくはその周辺に形成されてなる所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造することができる。

したがって、前記の如く、酸素含有雰囲気中で仮焼することにより、例えば下記式（3）あるいは（4）にしたがって酸化反応が進行し、シリカの酸化皮膜が形成される。



次に、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法の別の例を説明する。すなわち、前記調合粉あるいは坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形

し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行い、さらに酸素含有雰囲気で熱処理を実施することによっても、酸素を含む相が炭化珪素粒子及び金属珪素の表面もしくはその周辺に形成されてなる所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造することができる。

なお、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、前記酸素含有雰囲気下で実施する熱処理は500～1400℃とすることが好ましく、550～1350℃とすることがさらに好ましく、600～1300℃とすることがさらに好ましい。500℃未満の場合は、酸素を含む相の形成が不十分であり、逆に、1400℃を超える場合は、金属珪素の融点に近くなり、所定の形状を保てない場合があるために好ましくない。したがって、当該温度範囲に規定した本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法によれば、酸素を含む相を炭化珪素粒子及び金属珪素の表面に効果的に形成することが可能である。

次に、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法のさらに別の例を説明する。すなわち、前記調合粉あるいは坯土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行い、さらに珪素と酸素を含む溶液を用いて、成形体を構成する前記炭化珪素粒子及び前記金属珪素の表面をコートする。次いで熱処理を行うことにより、酸素を含む相が炭化珪素粒子及び金属珪素の表面もしくはその周辺に形成されてなる所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造することができる。したがって、酸化反応によって酸素を含む相を設ける手法と異なり、珪素と酸素を含むコート液を用いることによっても、目的とする炭化珪素質多孔体を製造することができる。

このとき用いる、珪素と酸素を含む液体は、例えばシリコンアルコキシド、シリカゾル、又は、水ガラス等を主成分とするものを採用することができ、必要に応じてこれらを混合して使用してもよい。また、コート後の熱処理は、50℃～1400℃で10分～4週間行えばよい。コートすることによって設ける酸素を含む相の厚さは、液体の珪素濃度を調整することによって適宜コントロールすることができる。又は、液体への浸漬と乾燥を繰り返し行うことによって相の厚さを厚くすることも可能である。さらには、液体中から被コート体を取り出す速度

を調整することによっても、相の厚さをコントロールすることができる。

また、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、本焼成後の炭化珪素粒子及び金属珪素の表面をコートした後に実施する熱処理を、 $50\sim 1400^{\circ}\text{C}$ で実施することが好ましく、 $100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で実施することがさらに好ましく、 $150\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で実施することがさらに好ましい。 50°C 未満の場合は、炭化珪素粒子及び金属珪素の表面に酸素を含む相が十分に形成されるまでに長時間を要し、逆に、 1400°C を超える場合は、金属珪素の融点に近くなり、所定の形状を保てない場合があるために好ましくない。したがって、当該温度範囲に規定した本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法は、酸素を含む相を炭化珪素粒子及び金属珪素の表面に効果的に形成することが可能である。

なお、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、仮焼は金属珪素が溶融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、 $150\sim 700^{\circ}\text{C}$ 程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、さらに複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、さらに複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

耐火性粒子が金属珪素で結合された組織を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。金属珪素の融点は 1410°C であるので、本焼成の際の焼成温度は 1410°C 以上とすることが好ましい。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。ただし、 1600°C を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては $1410\sim 1600^{\circ}\text{C}$ が適当であり、 $1420\sim 1580^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

なお、前記の特開平6-182228号公報、及び特開2000-218165号公報に示される再結晶法を用いた製造方法は、炭化珪素粒子同士で結合するために高い熱伝導率の焼結体を得られるが、先に述べたように蒸発凝縮という機

構で焼結するので、炭化珪素を蒸発させるために、本発明の製造方法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭化珪素焼結体を得るためには少なくとも1800℃以上、通常は2000℃以上の高温で焼成する必要がある。これに対し、本発明に係る炭化珪素質多孔体は、構成要素である炭化珪素粒子が、同じく構成要素である金属珪素を介して結合しているという点が上記従来の炭化珪素焼結体とは全く異なる。すなわち、金属珪素が結合材として機能しているために、炭化珪素質多孔体の強度をA (MPa)、ヤング率をB (GPa)としたときに、 $A/B \geq 1.3$ の式関係が達成される。すなわち、上記従来の炭化珪素焼結体では $A/B \geq 1.3$ の式関係が達成されないこととなるため、本発明に係る炭化珪素質多孔体、及びその製造方法は、製造コストに関しても配慮がなされているとともに、耐熱衝撃性にも優れた炭化珪素質多孔体、並びにそれを構成材料とするハニカム構造体を提供することができる。

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

平均粒径32.6 μm のSiC原料粉末と、平均粒径4 μm の金属Si粉末とを、重量比で80:20の組成となるように配合し、この粉末100重量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルロース6重量部、界面活性剤2.5重量部、及び水24重量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坏土を得た。得られた坏土を、押出成形機にて外径45mm、長さ120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ(16セル/ cm^2)のハニカム形状に成形した。

このハニカム成形体を低酸素雰囲気、550℃で3時間、脱脂のための仮焼を行った後、減圧した非酸化雰囲気において1450℃で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。また、X線回折にて結晶相を同定したところ、SiC、Si及びわずかなSiO₂からなっていることが確認された。

(実施例2)

成形までは前記実施例 1 と同様に行った。このハニカム成形体を、空気をフローしながら 550℃で 5 時間保持後、そのままフローするガス種を Ar に切り替えて 1100℃まで昇温し、脱脂のための仮焼を行った。その後、Ar 雰囲気において 1450℃で 2 時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。また、X 線回折にて結晶相を同定したところ、SiC、Si 及び SiO₂からなっていることが確認された。

(実施例 3～9)

成形までは前記実施例 1 と同様に行った。このハニカム成形体を低酸素雰囲気において 550℃で 3 時間脱脂のための仮焼を行った後、減圧した非酸化雰囲気において 1450℃にて 2 時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。

次に、この焼結体を大気中において 1000～1300℃で 2～24 時間熱処理を行った。なお、熱処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、また X 線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、SiC、Si 及び SiO₂からなっていることが確認された。

(実施例 10～15)

成形までは前記実施例 1 と同様に行った。このハニカム成形体を低酸素雰囲気において 550℃で 3 時間脱脂のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において 1450℃にて 2 時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。

次に、この焼結体を大気中において 1000～1300℃で 2～24 時間熱処理を行った。なお、熱処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、また X 線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、SiC、Si 及び SiO₂からなっていることが確認された。

(実施例 16、17)

焼成までを前記実施例 3～9 と同様に行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。次に、この焼結体をシリカゾル（4 重量%又は 20 重量%の SiO₂）に浸漬し、ゆっくりと取り出すことによって焼結体にシリカゾルをコートした。続いて、大気中で 750℃で 1 時間熱処理を行って、シリカコート処理

を施した多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。

この焼結体は、シリカコート処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、またX線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、SiC、Si及びSiO₂からなっていることが確認された。

(比較例1)

成形までは前記実施例1と同様に行った。このハニカム成形体を、減圧した非酸化雰囲気中で550℃で5時間保持後、そのまま1450℃で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。また、X線回折にて結晶相を同定したところ、SiC及びSiからなっていることが確認された。

(比較例2)

焼成までを前記実施例10～15と同様に行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。次に、この焼結体を大気中において1410℃で4時間熱処理を行った。なお、熱処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、またX線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、SiC及びSiO₂からなっていることが確認された。

(物理特性試験)

上記実施例1～17、及び比較例1、2において作製した各焼結体について試験片を切り出し、不活性ガス融解・赤外線吸収法にて酸素量を測定した。また、前記試験片について材料試験機を用い、室温条件下での3点曲げ試験によって強度を、静的弾性率試験法により、荷重と変位量との関係からヤング率を測定し、強度／ヤング率比を算出した。さらに、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を、また、10重量%硫酸に80℃で50時間浸漬したときの重量変化から酸溶出量をそれぞれ測定・算出し、結果を表1に示した。なお、表1中、「製造方法の特徴的プロセス」とは、実施例1～17及び比較例2に関しては、酸素を含む相を形成する工程のことであり、比較例1に関しては、仮焼・焼成工程のことである。

また、前記試験片を、低酸素雰囲気下として高純度Heの流通雰囲気下において1400℃まで昇温して、Siの揮発及び酸化反応性を目視観察した。なお、このときの判定基準は、金属珪素の酸化が起こると白く変色するため、試料片が白く変色した場合には反応が起きたと判断して「あり」、変色しなかった場合には

反応が起きなかったと判断して「なし」として、結果を表 1 に示した。また図 1 に、ハニカム構造体に含まれる酸素量に対する強度／ヤング率比をプロットしたグラフを、図 2 に、ハニカム構造体に含まれる酸素量に対する熱伝導率をプロットしたグラフを示した。

表 1

	製造方法の特徴的プロセス	酸素量 [wt%]	強度 [MPa] / ヤング率 [GPa] 比	酸溶出量 [wt%]	熱伝導率 [W/mK]	Siの揮発および酸化反応
実施例1	低酸素雰囲気仮焼	0.03	1.3	0	17	なし
実施例2	空気フロー仮焼	1.4	1.5	0	14	なし
実施例3	焼成後熟処理: 1000°C×2hr	0.5	1.7	0	13	なし
実施例4	焼成後熟処理: 1000°C×6hr	1.3	1.7	0	15	なし
実施例5	焼成後熟処理: 1100°C×6hr	1.6	1.6	0	14	なし
実施例6	焼成後熟処理: 1200°C×6hr	2.8	1.5	0	15	なし
実施例7	焼成後熟処理: 1200°C×12hr	3.4	1.5	0	19	なし
実施例8	焼成後熟処理: 1200°C×24hr	5.5	1.5	0	12	なし
実施例9	焼成後熟処理: 1300°C×6hr	4.5	1.7	0	15	なし
実施例10	焼成後熟処理: 1000°C×6hr	3.0	1.7	0	11	なし
実施例11	焼成後熟処理: 1100°C×6hr	3.3	1.8	0	13	なし
実施例12	焼成後熟処理: 1200°C×6hr	4.2	1.6	0	11	なし
実施例13	焼成後熟処理: 1200°C×12hr	5.8	1.9	0	11	なし
実施例14	焼成後熟処理: 1200°C×24hr	9.4	1.8	0	10	なし
実施例15	焼成後熟処理: 1300°C×6hr	5.6	1.8	0	11	なし
実施例16	コート溶液組成: SiO ₂ 20wt%	1.0	1.6	0	14	なし
実施例17	コート溶液組成: SiO ₂ 4wt%	0.54	1.5	0	16	なし
比較例1	減圧仮焼・焼成	<0.01 *1	1.2	0.2	17	あり
比較例2	焼成後熟処理: 1410°C×4hr	19.0	1.8	0	3	なし

* 1 : 検出限界以下

表 1 から分るように、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けることで、耐酸化性は向上した。また、表 1 及び図 1 から分るように、強度／ヤング率比も向上した。なお表 1 より、耐酸性に関しては、ハニカム構造体に含まれる酸素量にかかわらず問題のないものであることを確認することができる。

一方、表 1 及び図 2 から明らかなように、ハニカム構造体に含まれる酸素量の増加とともに、熱伝導率は低下する傾向にある。酸素量が 0.03 重量％未満の場合には、酸化皮膜がほとんどない状態になるため炭化珪素あるいは金属珪素自身の酸化反応が生起され、また酸溶液への溶解も微量ながら確認された。逆に、ハニカム構造体に含まれる酸素量が 1.5 重量％を超える場合は、熱伝導率の低下が確認された。これは、金属珪素が酸化され、炭化珪素粒子の結合部が SiO_2 となったことに起因すると考えられる。

さらに、図 1 に示す強度／ヤング率比に注目すると、ハニカム構造体に含まれる酸素量が 0.5 重量％以上である場合において、強度／ヤング率比が 1.5 を超えるため、当該酸素量は 0.5 重量％以上であることがさらに好ましい。逆に、図 2 に示すように、当該酸素量が 1.5 重量％を超える場合は金属珪素が酸化され、炭化珪素粒子同士の結合部が SiO_2 となることで熱伝導率が低下したものと考えられる。ここで、熱伝導率が 10 W/mK 以下であると、DPF として使用した場合に発生する熱応力が著しく大きくなるため、ハニカム構造体の破損等の不具合が発生する恐れがある。したがって、当該酸素量は 1.0 重量％以下であることがさらに好ましい。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の炭化珪素質多孔体、及びハニカム構造体は、炭化珪素粒子のごとき耐火性粒子を含みながらも、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができるので、製造コストを抑えるとともに歩留まりも向上し、安価に提供することができる。また、炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有しているために、高い熱伝導率を有するとともに耐酸化性、耐酸性、耐パティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性等

の向上がなされており、例えばD P Fに使用した場合において、フィルター再生のために堆積したパティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な発熱を生ずることがなく、さらに、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高S V条件下でも好適に使用できる。

さらに、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法は、所定の工程及び条件によって、炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を好適に形成することができる。

請 求 の 範 囲

1. 骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、
該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有する多孔質であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。
2. 含有する酸素量が0.03～15重量％である請求項1記載の炭化珪素質多孔体。
3. 酸素を含む相が、非晶質及び／又は結晶質の SiO_2 もしくは SiO である請求項1又は2に記載の炭化珪素質多孔体。
4. 強度をA (MPa)、ヤング率をB (GPa)としたときに、
 $A/B \geq 1.3$
の関係を満たす請求項1～3のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。
5. 請求項1～4のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体。
6. 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、
得られた成形体を酸素含有雰囲気で仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、
本焼成することにより、
該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。
7. 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、
得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、
本焼成を行い、
次いで、酸素含有雰囲気で熱処理することにより、
該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。
8. 前記熱処理を、500～1400℃の温度範囲で実施する請求項7に記載

の炭化珪素質多孔体の製造方法。

9. 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、

得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成を行い、

次いで、珪素と酸素を含む溶液を用いて、該炭化珪素粒子及び該金属珪素の表面をコートした後、熱処理することにより、

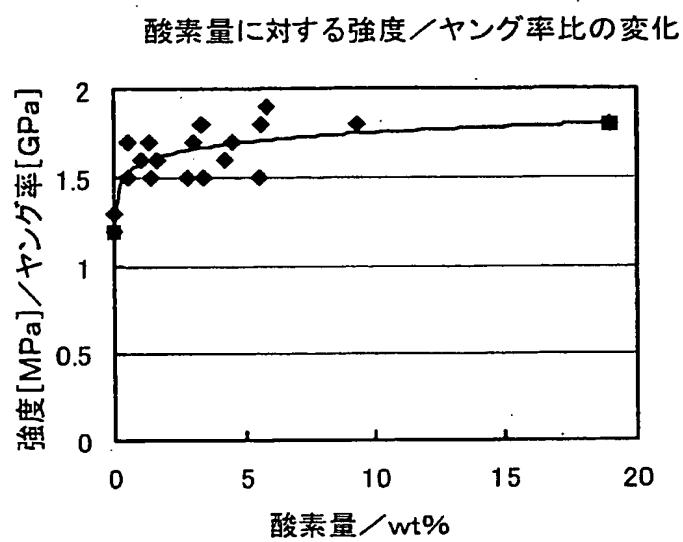
該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

10. 前記熱処理を、50～1400℃の温度範囲で実施する請求項9に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

11. 本焼成を1410～1600℃の温度範囲で実施する請求項6～10のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

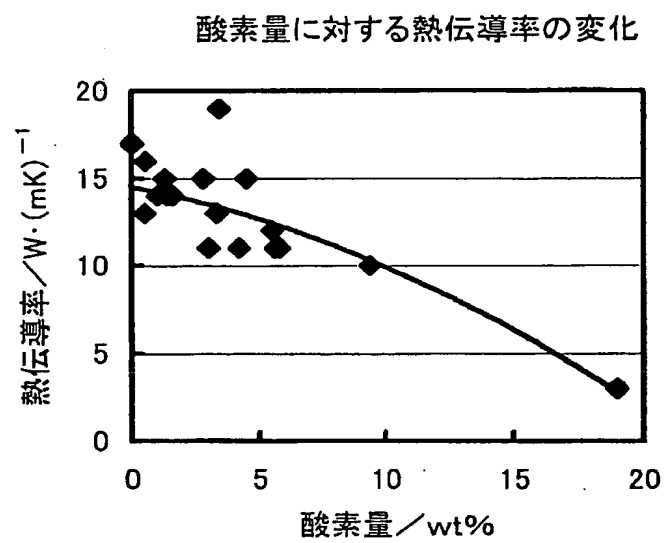
1/2

図1



2/2

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/00~35/84, 38/00~38/10, 41/80~41/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-030386 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 09 February, 1988 (09.02.1988), Claims (Family: none)	1-11
Y	JP 2-172879 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 04 July, 1990 (04.07.1990), Claims (Family: none)	1-11
Y	JP 3-023283 A (Nippon Steel Corporation), 31 January, 1991 (31.01.1991), Claims (Family: none)	1-11
Y	JP 63-008264 A (Tokai Konetsu Kogyo Co., Ltd.), 14 January, 1988 (14.01.1988), Claims; page 2, upper left column to upper right column; working example (Family: none)	1-11
Y	JP 5-017227 A (Agency of Industrial Science and Technology), 26 January, 1993 (26.01.1993), Claims; Par. No. [0014]; working example (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2002 (01.02.02)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2002 (12.02.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B35/00~35/84, 38/00~38/10, 41/80~41/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 63-030386 A (日本特殊陶業株式会社) 198 8.02.09 クレーム (ファミリーなし)	1-11
Y	J P 2-172879 A (東芝セラミックス株式会社) 199 0.07.04 クレーム (ファミリーなし)	1-11
Y	J P 3-023283 A (新日本製鐵株式会社) 1991.0 1.31 クレーム (ファミリーなし)	1-11
Y	J P 63-008264 A (東海高熱工業株式会社) 198 8.01.14 クレーム, 第2ページ左上~右上欄, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
Y	J P 5-017227 A (工業技術院長) 1993.01.2	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.02.02

国際調査報告の発送日

12.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4 T

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	6 クレーム, 0014段落, 実施例 (ファミリーなし)	